Beiträge

zur

Kenntniss der höher methylirten Benzole.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

einer

hohen philosophischen Facultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Martin Gottschalk

aus Lübeck.

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1888.

Referent: Prof. Dr. **O. Jacobsen.**

Seinem hochverehrten Lehrer

Herrn Geh. Regierungsrath Professor Dr. K. Kraut

in Hochachtung und Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553607_0176

Das Verhalten der höher methylirten Benzole ist ein so eigenartiges, gegenüber den niederen Homologen, dass das Studium derselben zu interessanten Resultaten zu führen versprach. In Folge dessen unternahm ich auf Anrathen von Herrn Professor Jacobsen die Darstellung grösserer Mengen reinen Durols, Pentamethyl- und Hexamethylbenzols, um ihr Verhalten gegen einige Reagentien genauer zu verfolgen.

Rein-Darstellung von Durol, Pentamethyl- und Hexamethylbenzol.

Die Darstellung der für diese Untersuchungen nöthigen Mengen höher methylirter Benzole wurde nach der Friedel und Crafft'schen Synthese ausgeführt. Es diente als Ausgangs-Product das zwischen 160—170° siedende käufliche „Theercumol", welches im Wesentlichen aus Mesitylen und Pseudocumol besteht.

In drei mit einander verbundenen, etwa einen Liter fassenden Kolben wurden je 800 grm. des Cumols mit 20 % Aluminiumchlorid versetzt, der Einwirkung von Chlormethyl im Wasserbade ausgesetzt. Die Reaction verläuft in der Weise, dass, sobald man eine Quecksilbersäule von etwa 15 Centimeter Höhe vorlegt, kein unzersetztes Chlormethyl entweicht, während bei gewöhnlichem Luftdruck ein Theil desselben die Flaschen unverändert passirt. Demnach gelingt eine Methylirung des Ausgang-

materials auch entsprechend schneller, wenn die Reaction unter Druck vorgenommen wird. Nach 48stündigem Einleiten wurde jedesmal die Operation unterbrochen, und das Reactions-Product, nachdem es in Wasser gegossen, der fractionirten Destillation unterworfen. — Es zeigt sich hierbei, dass zunächst ein Theil unter 160° siedet, und zwar mit 135° anfangend; diese Erscheinung hat bereits durch die Umkehrung der Friedel und Crafft'schen Reaction ihre Erklärung gefunden.[1]) Ein anderer Theil war unverändert geblieben, während sich das Uebrige in folgende Hauptantheile zerlegen lässt:

I von 195—250° siedende Antheile
II von 225—235° „ „
III von 250—260° „ „

Endlich destillirt ein nicht unwesentlicher Theil (etwa 15—20 %) noch höher, bis 360°, es sind diese Producte wiederum flüssig. — Ganz zuletzt bleibt in der Retorte ein pechartiger Körper, der sich nicht mehr unzersezt destilliren lässt.

Zur weiteren Reinigung der drei mit I, II und III bezeichneten Hauptfractionen wurde in folgender Weise verfahren.

Das **Durol** $C^6 H^2 \overset{1.2.4.5.}{(CH^3)^4}$ scheidet sich aus den zwischen 195—205° siedenden Antheilen bei gewöhnlicher Temperatur direct in fester Form ab, den Rest des in der Flüssigkeit gelösten kann man durch Ausfrieren gewinnen. Nach dreimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol zeigt es den constanten Schmelzpunkt 81° und den Siedepunkt 196°.

Das **Pentamethylbenzol** $C^6 . H . (CH^3)^5$, welches in seiner Hauptmenge in den zwischen 225—235° siedenden Antheilen enthalten ist, lässt sich bedeutend schwieriger rein darstellen. In ganz reinem Zustande ist es zuerst von Jacobsen beschrieben worden, und zwar hat er es durch Ueberführung in das Pentamethylbenzolsulfon, und

[1]) Berl. Berichte XVIII. 338.

das Sulfamid von den anhängenden Kohlenwasserstoffen gereinigt.[1]) Hieraus abgesprengt zeigt es den Schmelzpunkt $51^1/_2{}^0$ und den Siedepunkt $231^1/_2{}^0$, während frühere Angaben im Schmelzpunkt zwischen 15—54° und im Siedepunkt zwischen 228—235° schwanken. — Unter Zugrundelegung der Schmelz- und Siedepunkte von Jacobsen ist es mir nun gelungen, aus den möglichst genau fractionirten Antheilen, die zwischen 227—235° siedeten, durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol und weitere fractionirte Destillationen den Kohlenwasserstoff rein zu erhalten. Die Krystallisation aus Alkohol wurde schliesslich in der Weise ausgeführt, dass durch allmählichen Zusatz von Wasser zunächst noch die geringen Mengen von höher schmelzenden Antheilen, hauptsächlich Hexamethylbenzol, entfernt und erst durch grösseren Wasserzusatz die Hauptmengen ausgefällt wurden, wenn sich der Schmelzpunkt als constant erwies. Es zeigte sich hierbei, dass der Rest der durch Wasser auszufällenden Kohlenwasserstoffe einen niederen Schmelzpunkt hatte, der durch anhängendes Durol und vielleicht auch Isodurol hervorgerufen wird. In Folge dessen darf der Wasserzusatz nicht bis zur Ausfällung sämmtlicher Kohlenwasserstoffe fortgesetzt werden.

Der auf diese Weise erhaltene Kohlenwasserstoff erweist sich als völlig identisch mit dem aus dem Sulfon und Sulfamid abgespaltenen. Zu bemerken ist noch, dass ein grosser Theil (etwa 30 %) des ursprünglich auf reines Pentamethylbenzol verarbeiteten Kohlenwasserstoffgemenges (228—235°) bei dem Umkrystallisiren aus Alkohol sich hieraus auf Zusatz von Wasser in öliger Form abscheidet. Es gelingt nicht, dasselbe durch Abkühlen wieder völlig zum Erstarren zu bringen. Jacobsen führt diese Verflüssigung auf eine geringe Beimengung äthylirter Benzole zurück und scheidet das Pentamethylbenzol hieraus mit Pikrinsäure ab.

---

[1]) Berl. Berichte XX. 889.

Das **Hexamethylbenzol** $C^6 (CH^3)^6$ endlich lässt sich aus den zwischen 250—260° siedenden Antheilen durch Krystallisation aus Alkohol, in dem es in der Hitze leicht, in der Kälte jedoch sehr schwer löslich ist, rein darstellen. Es zeigt den Schmelzpunkt 166° und den Siedepunkt 264°.

Zunächst erschien es interessant, die zwischen 200—210° siedenden Antheile der Producte der ursprünglichen Synthese auf das zuletzt bekannt gewordene Tetramethylbenzol zu untersuchen. Es war dieser Kohlenwasserstoff „Prehnitol" bis jetzt nicht darin aufgefunden worden, sondern zuerst dargestellt durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Durol,[1]) später einfacher durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Pentamethylbenzol.[2]) Auch die Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Pentamethylbenzol führt, wie ich später nachweisen werde, zu dem Dinitro-Derivat dieses Kohlenwasserstoffs.

Es erscheint die Entstehung kleiner Mengen des Prehnitol aus dem bereits gebildeten Pentamethylbenzol durchaus wahrscheinlich in Folge der Umkehrung der Friedel und Crafft'schen Reaction. Claus und Foecking[3]) behaupten sogar, das Prehnitol aufgefunden zu haben, und zwar in den Producten, welche sie nach der Fittig'schen Synthese durch Einwirkung von Jodmethyl auf Pseudocumol oder auch auf Mesitylen, bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, erhalten haben. Es sollen nach ihrer Aussage alle drei Tetramethylbenzole hierbei nebeneinander entstehen, und zwar haben sie die Trennung in folgender Weise vorgenommen.

Sie kühlen zunächst das Durolgemisch auf — 10° C. ab, und saugen auf einem Trichter von gleicher Temperatur

---

[1]) Berl. Berichte XVIII. 1209.
[2]) Berl. Berichte XX. 889.
[3]) Berl. Berichte XX. 3097.

das flüssig gebliebene ab; dieses soll wesentlich Isodurol sein. Dann wird der Trichter aus der Kältemischung genommen und nun das bei gewöhnlicher Temperatur geschmolzene abgesaugt; dieses soll wesentlich aus Prehnitol bestehen. Sie vereinigen nun das als Isodurol bezeichnete mit diesem Prehnitol und wiederholen das Ausfrieren etc. noch zwei- bis dreimal. Eine derartige Trennung von mehreren Kohlenwasserstoffen, die in einem flüssigen gelöst sind, ist jedenfalls schwer exact auszuführen, und man muss annehmen, dass der Schmelzpunkt ihres vermeintlichen Prehnitols (— 4°) nur zufällig mit dem des Prehnitols zusammentrifft. — Der Siedepunkt des von ihnen dargestellten Prehnitols liegt zwischen 200—204°, dies allein deutet schon auf einen unreinen Kohlenwasserstoff.

Jedenfalls wäre es erwünscht gewesen, wenn die Identität durch einige leicht darzustellende Derivate, wie Dibromprehnitol und Dinitroprehnitol festgestellt wäre. So lange also nicht die Derivate, welche sie in Aussicht gestellt haben, einen stricten Beweis für die Gegenwart des Prehnitols liefern, muss man die Anwesenheit desselben in diesem Gemisch als durchaus nicht festgestellt betrachten.

Zu einem exacten Beweise der Gegenwart des Prehnitols in dem Durol-Gemisch der Friedel und Crafft'shen Synthese schlug ich folgenden Weg ein. Zunächst wurde das Durol durch Abkühlen auf — 5° C. möglichst entfernt und nun das Kohlenwasserstoffgemenge, welches bei + 2° C. wieder flüssig wird, der Destillation unterworfen. Es siedet bis auf einen geringen Rest zwischen 200—206°, somit ist die Wahrscheinlichkeit eine relativ grosse, das Prehnitol, wenn es überhaupt in dem Gemenge enthalten ist, zu isoliren.

Zum Nachweis desselben kann man zwei Wege einschlagen. Erstens: die Trennung der Kohlenwasserstoffe durch ihre Sulfamide. Das Prehnitolsulfamid ist sehr schwer löslich in Alkohol, während die Sulfamide der übrigen hierbei in Betracht kommenden Kohlenwasserstoffe

leicht löslich sind. Zweitens: die Trennung mit Hülfe der sulfonsauren Baryumsalze, von denen ebenfalls das prehnitolsulfonsaure Baryum am schwersten löslich ist. Wenn auch die Trennung durch die Bariumsalze bequemer erscheint, so musste ich hiervon absehen, da noch kleine Mengen Durol und Pentamethylbenzol in dem zu untersuchenden Gemisch zu vermuthen sind, die durch Behandeln mit Schwefelsäure durch Spaltung in Prehnitolsulfonsäure übergeführt werden, und somit einen Irrthum veranlassen könnten. Ich wählte daher den Weg der Ueberführung in die Sulfamide.

Es wurden zu dem Zweck 50 grm. des obigen Gemenges allmählich in die etwa $2^1/_2$ fache Menge Schwefelsäuremonochlorhydrin eingetragen, wobei eine Erwärmung möglichst vermieden wurde. Es entsteht hierbei eine klare, gelbbraune, ölige Flüssigkeit. Diese wurde zur Zersetzung des überschüssigen Chlorhydrins in flachen Schalen der Luft ausgesetzt, alsdann vorsichtig der Rest des Chlorhydrins mit Schnee zersetzt und nun der ganze Brei mit Hülfe der Luftpumpe abgesogen. Der mit etwas Eiswasser gewaschene Rückstand wurde nach dem Trocknen mit überschüssiger, alkoholischer Natronlauge digerirt, bis sich keine Einwirkung mehr zeigte. Die erkaltete breiförmige Masse wurde mit Wasser verdünnt und die Flüssigkeit abgesogen.

Der Niederschlag ist nun ein Gemenge von Sulfonen und sulfonsauren Salzen. Die ersteren werden nach dem Trocknen durch Aether extrahirt; nach dem Verdunsten desselben hinterbleiben noch stark gefärbte Krystalle, die nach dem Umkrystallisiren und Absprengen mit Chlorwasserstoffsäure Pentamethylbenzol ergaben; dieses Sulfon war nur in geringer Menge vorhanden. Das Gemenge der sulfonsauren Natriumsalze wurde durch Lösen in verdünnter Salzsäure und Wiederfällen mit Natronlauge zunächst gereinigt. Nach dem Trocknen wurde dasselbe mit Phosphorpentachlorid angerieben und weiterhin durch Eintragen

in starkes wässeriges Ammoniak in die Sulfamide übergeführt. Diese erweisen sich als ungemein leicht löslich in Alkohol. Die erste Krystallisation zeigte den Schmelzpunkt 140°, dieser verschob sich durch weiteres Umkrystallisiren noch bis 155°, so dass nach dem Schmelzpunkt des Sulfamids und der Art und Weise zu krystallisiren auf Durolsulfamid geschlossen werden muss. In der That erweist sich der Kohlenwasserstoff nach dem Absprengen als Durol, sein Dibromderivat zeigt den Schmelzpunkt 202°, das Dinitroderivat den Schmelzpunkt 205°. Die leicht löslichen Sulfamide sind fast ausschliesslich Isodurolsulfamid (Schmelzp. 118°).

Demnach kommt in den zwischen 200—206° siedenden Antheilen der Friedel und Crafft'schen Synthese Prehnitol **nicht** vor.

Einwirkung von Salpetersäure auf Pentamethylbenzol.

Die Einwirkung von **verdünnter** Salpetersäure auf Pentamethylbenzol führt zu einer einzigen Monocarbonsäure und einem Gemenge mehrbasischer Säuren, die ich nicht von einander getrennt habe.

Die Operation wurde in der Weise ausgeführt, dass

20 grm. Pentamethylbenzol in
60 grm. Benzol gelöst, mit
2000 grm. Salpetersäure (1 Volum. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 und 5 Volum. Wasser)

etwa 60 Stunden am Rückflusskühler gekocht wurden. Der Zusatz von Benzol geschieht, um den Kohlenwasserstoff, welcher sonst leicht im Kühler erstarrt, zurückzuwaschen. Nach dem Erkalten wird die Benzolschicht abgehoben (dieselbe erstarrt bereits bei etwa + 10° C.), die darunter stehende Flüssigkeit mit Benzol ausgezogen

und die vereinigten Benzollösungen mit Ammoncarbonatlösung geschüttelt. Aus dieser Lösung wurden durch Salzsäure die Säuren abgeschieden, auf einem Filter gesammelt und ausgewaschen. Zur Entfernung anhängender harziger Producte wurden dieselben mit kohlensaurem Baryum zusammengerieben und mit heissem Wasser ausgezogen. Aus dem Filtrat scheiden sich jetzt auf Zusatz von Säure die Säuren rein weiss ab, jedoch nicht frei von Nitroproducten. Zur Ueberführung letzterer in die Amido-Verbindungen wurden dieselben mit Zinn und Salzsäure behandelt und nun die Monocarbonsäure im Wasserdampfstrom abdestillirt.

Die so erhaltene **Tetramethylbenzolmonocarbonsäure** $C^6.(CH^3)^4H\,COO\,H$ schmilzt bei 165°. Sie krystallisirt aus Alkohol in büschelförmig vereinigten Nadeln. Sie ist in Alkohol, Aether, Benzol etc. leicht löslich, fast unlöslich dagegen in kaltem Wasser, etwas leichter in heissem.

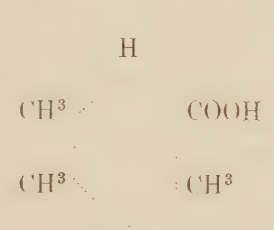
Tetramethylbenzolmonocarbonsaures Barium $C^{22}.H^{26}.O^4.Ba.[C^6.(CH^3)^4\,H.COO]^2\,Ba + 2\,aq.$ wird erhalten durch Zusammenreiben der freien Säure mit kohlensaurem Baryum und Ausziehen des Gemenges mit heissem Wasser. Es krystallisirt beim Eindampfen der Lösung in Blättchen, beim langsamen Verdunsten aus Alkohol scheidet sich dasselbe in strahlig warzenförmigen Krystallen, mit zwei Molekülen Krystallwasser, ab. Es ist sowohl in Wasser, wie in Weingeist leicht löslich. Die Analyse der bei 150° getrockneten Substanz ergab:

Gefunden:	Berechnet:
$Ba = 28{,}30\,\%$	$Ba = 28{,}48\,\%$
$H^2O = 6{,}99\,\%$	$H^2O = 6{,}83\,\%$

Für die Constitutionsbestimmung wurde das Barymsalz der Säure mit Aetzkalk destillirt. Der so erhaltene Kohlenwasserstoff war Prehnitol. Sein Dinitroderivat hatte

den Schmelzpunkt 178°, das Dibromderivat den Schmelzpunkt 210°.

Es war also nur eine einzige einbasische Säure entstanden, nämlich diejenige von der Stellung:



Demnach sind nun alle drei Tetramethylbenzolmonocarbonsäuren bekannt. Die beiden anderen sind von Claus und Foecking[1]) dargestellt worden, und zwar durch Oxydation des asymmetrischen Duryl-Methyl-Reton $(\overset{2.3.4.6.}{CH^3})^4.C^6H.\overset{1.}{CO}.CH^3$ die (2. 3. 4. 6.) Tetramathylbenzoesäure als ein Oel, während die (2. 3. 5. 6.) Tetramethylbenzoesäure von ihnen als Blättchen beschrieben werden, die bei 109° schmelzen; diese erhielten sie aus dem symmetrischen Duryl-Methyl-Keton $(\overset{2.3.5.6.}{CH^3})^4.C^6H.\overset{1.}{CO}.CH^3$. Sie führten die Oxydation mit übermangansaurem Kali in der Wärme aus.

Die Einwirkung von **rauchender** Salpetersäure führt beim Pentamethylbenzol zu ähnlichen Umsetzungen, wie sie bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Pentamethylbenzol[2]) und auf Durol[3]) von Jacobsen beobachtet worden sind. Trägt man den Kohlenwasserstoff vorsichtig in kleinen Portionen in kalt gehaltene rauchende Salpetersäure, die vollkommen schwefelsäurefrei sein muss, ein, und giesst alsdann das Reactions-Product in Wasser,

---

[1]) Berl. Berichte XX. 3103.
[2]) Berl. Berichte XX. 896.
[3]) Berl. Berichte XIX. 1209.

so erhält man neben vielem gelblich-weissem, halbflüssigen Harz schön ausgebildete lange Krystallnadeln. Dieselben erweisen sich in kaltem Alkohol fast unlöslich, in heissem dagegen schwer löslich, und zeigen hieraus umkrystallisirt den Schmelzpunkt 178°.

Beim Eintragen des Kohlenwasserstoffs in Salpetersäure muss eine Erwärmung vermieden werden, ferner auf einen Theil des Kohlenwasserstoffs etwa 50 Theile rauchender Salpetersäure verwendet, das Reactionsproduct endlich in die mindestens 20fache Menge kalten Wassers in langsamem Strahl eingegossen werden. Versäumt man die eine oder andere der obigen Vorsichts-Massregeln, so erhält man nur verharzte Massen.

Die Elementar-Analyse der sich als stickstoffhaltig erweisenden Substanz ergab folgende Zahlen:

C = 53,48 % H = 5,37 %

für ein Dinitrotetramethylbenzol berechnen sich:

C = 53,57 % H = 5,36 %

während die Formel für Nitropentamethylbenzol verlangt:

C = 68,39 % H = 7,77 %.

Die Analyse, sowie der oben angeführte Schmelzpunkt lässt auf Dinitroprehnitol schliessen. — Man muss also annehmen, dass analog der Reaction von Pentamethylbenzol mit concentrirter Schwefelsäure eine Spaltung in Prehnitol und Hexamethylbenzol vorangegangen war.

Es war nun die Frage, was aus dem Hexamethylbenzol geworden sei, da es sich in dem Reactionsproduct als solches nicht auffinden liess. Zur Entscheidung dieser Frage musste zunächst die Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Hexamethylbenzol studiert werden. Es wurde daher dieser Kohlenwasserstoff in genau derselben Weise mit rauchender Salpetersäure behandelt. Das Reactions-Product besteht hier nur aus dem oben erwähnten gelblich-weissen, halbflüssigen Harz, aus dem sich weder durch Alkohol, noch durch Aether, Petroleumäther, Eisessig u. s. w. etwas Krystalisirbares isoliren liess.

Ich versuchte nun das Nitroderivat des Pentamethylbenzols in anderer Weise zu erhalten, nämlich durch Einwirkung von Nitroxydchlorür auf den Kohlenwasserstoff. Da man sowohl durch Ueberleiten von Chlor über salpetersaures Silber, als auch durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Silbernitrat nur unzureichende Mengen Nitroxydchlorür erhält, glaubte ich den Versuch in analoger Weise mit Brom anstellen zu können. Der Kohlenwasserstoff wurde, mit salpetersaurem Silber gemischt, 24 Stunden lang der Einwirkung von Bromdämpfen ausgesetzt. Das Reactions-Product wurde durch Waschen mit Wasser vom überschüssigen Brom möglichst befreit und mit Alkohol ausgezogen. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirten schöne lange Nadeln, die umkrystallisirt den Schmelzpunkt 202° zeigten. Eine qualitative Prüfung ergiebt Abwesenheit von Stickstoff, Anwesenheit von Brom. Die Elementar-Analyse ergiebt folgende Zahlen:

$C = 40{,}99\,\%$ $H = 4{,}24\,\%$

Die Brombestimmung $= 54{,}68\,\%$ Br.

Nach der Berechnung ergiebt sich hiernach ein Dibromderivat eines Tetramethylbenzol:

berechnet für $C^6.Br^2.(CH^3)^4 = C = 41{,}09\,\%$.

$H = 4{,}11\,\%$. $Br = 54{,}79\,\%$.

Nach dem Schmelzpunkt würde auf Dibromdurol zu schliessen sein.

Man muss demnach annehmen, dass das Pentamethylbenzol bei dieser Reaction zunächst wieder unter Bildung von Tetra- und Hexamethylbenzol eine Spaltung erleidet. Diese Erscheinungen führten mich dazu, noch einige Versuche über die differenzirenden Eigenschaften speciell der Schwefelsäure auf Derivate des Durols, welches mir in grösserer Menge in reinem Zustand zu Gebote stand, anzustellen. Es sind diese Spaltungs-Erscheinungen zuerst bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Durol[1]) be-

[1]) Berl. Berichte XIX. 1209.

obachtet, und zwar wird dasselbe dabei in Pentamethylbenzol und Pseudocumol verwandelt, das erstere jedoch sofort weiter zerlegt in Hexamethylbenzol und Prehnitol nach den Formeln:

$$2\,C^6H^2.(CH^3)^4 = C^6.H.(CH^3)^5 + C^6H^3.(CH^3)^3$$
$$C^6H(CH^3)^5 = C^6(CH^3)^6 + C^6.H^2(CH^3)^4.$$

Es geht hieraus hervor, dass reines Pentamethylbenzol mit Schwefelsäure ebenfalls gespalten wird in Prehnitol und Hexamethylbenzol.[1]) Neuerdings hat Jacobsen dann noch den differenzirenden Einfluss der Schwefelsäure auf Monobromdurol nachgewiesen,[2]) der durch folgende Gleichungen ausgedrückt wird:

$$2\,C^6.H.Br.(CH^3)^4 = C^6Br^2.(CH^3)^4 + C^6H^2(CH^3)^4.$$
$$2\,C^6.H^2(CH^3)^4 = C^6.H^3(CH^3)^3 + C^6.H(CH^3)^5.$$
$$2\,C^6.H(CH^3)^5 = C^6.H^2(CH^3)^4 + C^6(CH^3)^6.$$

Das Dibromdurol blieb nun unverändert und wurde auch bei höherer Temperatur durch Schwefelsäure nicht umgelagert. Ich wählte für meine Versuche das Sulfodurid $SO^2<\begin{matrix}C^6.H.(CH^3)^4\\C^6.H.(CH^3)^4\end{matrix}$ und das Durenol $C^6H.(OH).(CH^3)^4$.

Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Sulfodurid.

Das für die Reaction verwendete Sulfodurid wurde durch Einwirkung von Schwefelsäuremonochlorhydrin auf Durol dargestellt und zeigte sich nach dem Reinigen in seinen Eigenschaften völlig übereinstimmend als mit dem von Jacobsen u. Schnapauff[3]) beschriebenen.

Kalte, gewöhnliche Schwefelsäure zeigte sich bei gewöhnlicher Temperatur ohne merkliche Einwirkung auf das

[1]) Berl. Berichte XX. 896.
[2]) Berl. Berichte XX.
[3]) Berl. Berichte XVIII. 2841.

Sulfodurid; erst nach mehrtägigem Stehen und häufigem Schütteln wurde das Sulfon gelöst, indem die Flüssigkeit sich stark braun färbte und schweflige Säure aushauchte. Erhitzt man jedoch das obige Gemenge auf dem Wasserbade, so ist bereits nach einer halben Stunde sämmtliches Sulfodurid gelöst und die Flüssigkeit hat, unter fortwährender Entwicklung von schwefliger Säure, eine stark dunkle Färbung angenommen. Fährt man mit dem Erhitzen fort, so fängt plötzlich die ganze Masse an, stark aufzuschäumen, Ströme von schwefliger Säure entweichen, die Temperatur steigt plötzlich auf 160° und die ganze Masse verkohlt unter heftigem Umherspritzen.

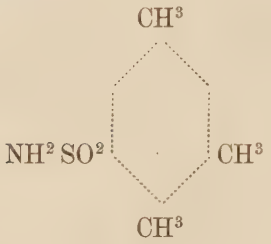
Ich leitete demnach den Versuch in der Weise, dass das Sulfodurid fein zerrieben mit der zehnfachen Menge concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade etwa zwanzig Minuten erhitzt wurde. Das Reactions-Product gab mit Wasser verdünnt zwei Schichten.

Die obere, ölige, stark braun gefärbte Schicht erwies sich in Alkohol fast unlöslich, aus dem Alkohol schied sich nach Zusatz von Wasser Hexamethylbenzol in geringer Menge aus, Schmelzpunkt 161—162, anstatt 166°. Die grösste Menge des bei dieser Reaction entstandenen Hexamethylbenzols hatte jedenfalls eine tiefer gehende Zersetzung erfahren, wie sie bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf dasselbe in der Wärme oder bei längerem Stehen beobachtet worden ist. Es erwiesen sich nämlich diese dunkel gefärbten, in Alkohol unlöslichen Rückstände als in Benzol mit grünlicher Fluorescenz löslich, ein Verhalten, welches sie mit den aus Hexamethylbenzol und Schwefelsäure entstehenden Zersetzungsproducten gemein haben.

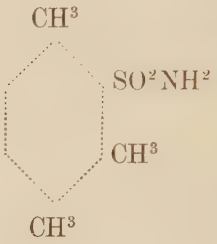
Die untere Schicht, in welcher die gelösten Sulfonsäuren enthalten sind, wurde mit Baryumcarbonat gesättigt, die Barytsalze auf dem gewöhnlichen Wege in die Sulfamide übergeführt und diese durch Krystallisation aus Alkohol getrennt. Das am schwersten lösliche liess sich durch Umkrystallisiren leicht auf den Schmelzpunkt 187° bringen.

und gab mit Salzsäure abgesprengt einen Kohlenwasserstoff, der sich als Prehnitol erwies. Das Dibromderivat desselben zeigte den Schmelzpunkt 210°, das Dinitroderivat den Schmelzpunkt 178°.

Es folgten dann zwei Sulfamide, von denen das erste bei 170°, das zweite etwas über 100° zu schmelzen begann; beide lieferten beim Absprengen Pseudocumol und sind wahrscheinlich identisch mit den von Jacobsen erhaltenen Sulfamiden, bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Durol selbst.[1])



Schm. = 172°



Schm. = 113°

Ausserdem waren noch Sulfamide von noch niedrigerem Schmelzpunkt gebildet, welche in Alkohol sehr leicht löslich waren und beim Verdünnen desselben mit Wasser und schwachem Erwärmen sich verflüssigten.

Es verläuft also diese Reaction analog derjenigen der Einwirkung von Schwefelsäure auf Durol selbst. Ganz anders verhält sich dagegen das Durenol.

Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Durenol.

Die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Durenol versprach ein dihydroxylirtes Durol zu liefern,

---

[1]) Berl. Berichte XIX. 1220.

ähnlich, wie aus dem Monobromdurol durch Einwirkung von Schwefelsäure Dibromdurol gebildet wird, natürlich würden ausserdem Prehnitol- und Pseudocumolsulfonsäuren und Hexamethylbenzol gebildet werden müssen.

Das Durenol, welches ich für diese Reaction verwandte, wurde durch Schmelzen von durolsulfonsaurem Natrium mit Kaliumhydroxyd gewonnen. Es zeigte den Schmelzpunkt 117° und stimmte auch in seinen weiteren Eigenschaften mit dem von Jacobsen und Schnappauff[1]) dargestellten völlig überein.

Concentrirte kalte Schwefelsäure wirkt nun derartig auf das Durenol ein, dass es sich zunächst auflöst, dann scheiden sich bei Fernhalten von Feuchtigkeit glasglänzende Krystalle von wasserfreier Durenolsulfonsäure ab. Bei vorsichtigem Zusatz von Wasser erstarrt die ganze Masse und setzt sich dann in der Weise um, dass unverändertes Durenol ausgeschieden wird. Die Sulfonsäure ist also äusserst unbeständig, sie stimmt hierin genau mit der von Reuter[1]) untersuchten Pseudocumenolsulfonsäure überein.

Ich behandelte darauf einen Theil des fein zerriebenen Durenols mit zehn Theilen concentrirter Schwefelsäure in der Wärme, und zwar erhitzte ich eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade. Das Reactions-Product, welches eine nur schwach bräunlich gefärbte Flüssigkeit darstellte, wurde nach dem Erkalten in Wasser gegossen. Es schieden sich feste Krystallmassen ab, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 117° schmolzen und sich als unverändertes Durenol erwiesen; die Flüssigkeit selbst enthielt nur Schwefelsäure. Es stand somit fest, dass concentrirte Schwefelsäure bei dieser Temperatur keinen differenzirenden Einfluss auf Durenol ausübe, in Folge dessen versuchte ich eine Einwirkung bei höherer Temperatur.

Bei 120° trat eine weitergehende Zersetzung ein, die sich durch starke Bräunung und Auftreten von schwefliger

[1]) Berl. Berichte XI. 30.

Säure bemerkbar machte. Bei etwa 150° trat alsdann völlige Verkohlung ein, jedoch ohne eine so heftige Reaction, wie ich sie beim Sulfodurid beobachtet hatte.

Wie weit auch die Erhitzung getrieben war, in keinem Fall waren Sulfonsäuren entstanden. Entweder war durch zu anhaltendes Erhitzen die Substanz völlig verbrannt, oder ein Theil desselben unverändert geblieben.

Der zweite Theil der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich mit der Darstellung der Monocarbonsäure des Hexamethylbenzols. Der erste Versuch zur Darstellung derselben wurde von Hofmann[1]) ausgeführt, und zwar durch Erhitzen des Nitrils der pentamethylirten Benzoesäure $C^6.(CH^3)^5 CN$. mit concentrirter Salzsäure resp. Jodwasserstoffsäure. Mit Salzsäure auf 180° erhitzt, zeigte sich überhaupt keine Einwirkung, bei 230—250° trat völlige Verkohlung ein, während mit Jodwasserstoffsäure auf 220° erhitzt, Ammoniak und Pentamethylbenzol gebildet wurden. Ich versuchte nun die Säure zunächst durch Oxydation von Hexamethylbenzol mit verdünnter Salpetersäure zu erhalten.

Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Hexamethylbenzol.

20 grm. Hexamethylbenzol in
60 grm. Benzol gelöst, wurden mit
2000 grm. Salpetersäure (1 Vol. Salpetersäure von spec. Gew. 1,4 und 5 Vol. Wasser)

am Rückflusskühler etwa 60 Stunden erhitzt. Der Benzol-Zusatz geschah wiederum, um den Kohlenwasserstoff,

[1]) Berl. Berichte XVIII. 1825.

welcher sonst leicht in den Kühler sublimirt, zurückzuwaschen. Nach dieser Zeit liess das Auftreten der Stickstoffdioxyd-Dämpfe nach, und man konnte die Einwirkung als beendet betrachten. Die Benzolschicht wurde abgehoben und die Flüssigkeit selbst mit Benzol ausgeschüttelt. Die Flüssigkeit enthielt jetzt keine organische Substanz mehr, konnte also beseitigt werden.

Aus der Benzolschicht liess sich durch Schütteln mit Ammoncarbonatlösung eine Säure resp. ein Gemenge von Säuren ausziehen. Das durch Chlorwasserstoffsäure hieraus abgeschiedene Säuregemenge wurde nach dem Abfiltriren und Auswaschen, zur Entfernung der noch anhängenden harzigen Verunreinigungen, in das Barytsalz-Gemenge übergeführt, und zwar durch Zusammenreiben mit kohlensaurem Baryt und Ausziehen dieses Gemenges mit heissem Wasser, so lange, bis sich das Filtrat nicht mehr barythaltig erwies. Aus diesem fällte Salzsäure ein rein weisses, krystallinisches Gemenge, welches zur Ueberführung der beigemengten Nitro-Producte zunächst mit Zinn und Salzsäure behandelt wurde. Alsdann wurde das Ganze der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Es ging nur sehr langsam eine Säure über, die sich zum Theil direct im Destillat in Gestalt von Flocken abschied, zum Theil gelöst blieb. Das Ausgeschiedene wurde für sich gesammelt, das Filtrat, nachdem es mit Kalihydrat alkalisch gemacht war, eingedampft, dann mit Salzsäure gefällt. Die sich hieraus abscheidende Säure erwies sich mit der zuerst abfiltrirten als identisch.

Sie krystallisirten beide in Nadeln, die in kaltem Wasser sehr schwer löslich, in heissem etwas leichter löslich sind, dagegen sich als sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Petroleumäther etc. löslich erwiesen. Aus Alkohol krystallisirten sie in schönen, derben Prismen und zeigten den Schmelzpunkt 249°, weiter erhitzt destillirten sie unzersetzt.

Es musste nun noch der Beweis geliefert werden, dass

die so erhaltene Säure in der That die gesuchte Pentamethylbenzolcarbonsäure $C^6 . COOH . (CH^3)^5$ sei.

Zu diesem Zweck wurde ein Theil derselben in das Kalksalz verwandelt und mit reinem Aetzkalk der trocknen Destillation unterworfen. Statt des zu erwartenden Pentamenthylbenzols erhielt ich einen bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Kohlenwasserstoff, der sich bei genauer Untersuchung als „Prehnitol" erwies. Das Dibromderivat zeigte den Schmelzpunkt 210°, sein Dinitroderivat den Schmelzpunkt 172—174° (anstatt 178°).

Es muss demnach angenommen werden, dass die erhaltene Säure nicht die Monocarbonsäure des Pentamethylbenzols sei, sondern die Dicarbonsäure des Prehnitols. Wunderbar erschien es zunächst, dass eine zweibasische Säure mit Wasserdämpfen flüchtig sei. Es zeigte sich jedoch bei einem Gegenversuch, den ich mit Ortho-Phtalsäure anstellte, dass auch diese mit Wasserdämpfen ebenso leicht flüchtig sei. Mithin kann es nicht weiter auffallen, dass nach sechszehnstündigem Destilliren im Wasserdampfstrom auch diese Ortho-Säure sich verflüchtigte.

Zur weiteren Bestätigung der Zusammensetzung der Säure wurde eine Elementar-Analyse und eine Baryumbestimmung ausgeführt.

Die Elementar-Analyse der bei 110° getrockneten Säure ergab:

$C = 64{,}69\,\%$ $H = 6{,}53\,\%$

berechnet auf Prehnitoldicarbonsäure $C^6 . (CH^3)^4 . (COOH)^2$

$C = 64{,}86\,\%$ $H = 6{,}30\,\%$

während die Pentamethylbenzolcarbonsäure $C^6 . (CH^3)^5 . COOH$ verlangt $C = 75{,}00\,\%$ $H = 8{,}33\,\%$

Das **Baryumsalz** $C^6 . (CH^3)^4 . (COO)^2 Ba + 2aq$ wurde auf die gewöhnliche Weise mit kohlensaurem Baryt hergestellt, es ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus mit zwei Molekülen Krystallwasser, die es bei längerem Erhitzen auf 110° verliert.

Die Baryumbestimmung ergab:

gefunden Ba = 53,25 % H^2O = 12,41 %

berechnet Ba = 53,31 % H^2O = 12,29 %

Es steht somit fest, dass durch Oxydation des Hexamethylbenzols mittelst verdünnter Salpetersäure keine Monocarbonsäure gebildet, oder aber im Entstehungs-Moment entweder sofort höher oxydirt wird, vielleicht auch einen Zerfall in der Weise erleidet, dass zwei Moleküle der Säure, ein Molekül Hexamethylbenzol und ein Molekül Prehnitoldicarbonsäure bilden.

$(2C^6.COOH.(CH^3)^5 = C^6.(CH^3)^4.(COOH)^2 + C^6.(CH^3)^6.)$

Es würde dieser Zerfall ein analoger sein, wie ich ihn beim Pentamethylbenzol selbst durch Salpetersäure nachgewiesen habe. — Es erscheint ferner diese Annahme nicht ganz unwahrscheinlich, da die Beständigkeit aller Verbindungen mit fünf Methylgruppen offenbar eine viel geringere ist, als bei den übrigen methylirten Benzolderivaten. So ist es mir auch nicht gelungen, das Phenol des Pentamethylbenzols durch Schmelzen von pentamethylbenzolsulfonsaurem Natrium mit Kaliumhydroxyd zu erhalten. Ich erhielt statt dessen neben Oxysäuren das Pentamethylbenzol selbst.

Ausser dieser zweibasischen Säure war noch ein Gemenge mehrbasischer Säuren entstanden, die ich nicht von einander getrennt habe. Die nun folgenden Versuche gelten der Darstellung der Pentamethylbenzolcarbonsäure auf synthetischem Wege.

Einwirkung von Chlorameisensäureester auf Pentamethylbenzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.

Es war zu vermuthen, dass Chlorameisensäureester auf Pentamethylbenzol nach folgender Gleichung einwirken würde:

$C^6.H.(CH^3)^5 + Cl.COO\,C^2H^5 = C^6(CH^3)^5.COO\,C^2H^5 + HCl.$

In Folge dessen wählte ich nachstehende Verhältnisse:

30 grm. Pentamethylbenzol wurden in

20 grm. Chlorameisensäureester gelöst.

Es trat selbst beim Erwärmen keine Reaction ein. Fügte ich nun allmählich Aluminiumchlorid hinzu, so zeigte sich bei gewöhnlicher Temperatur keine oder doch nur eine sehr geringe Gas-Entwickelung, während beim Erwärmen auf etwa 50—55° eine heftige Gas-Entwickelung stattfand. Die entweichenden Gase bestanden aus Salzsäure, Kohlensäure und Chlormethyl. Die Salzsäure liess sich durch ihren Geruch nachweisen, die Kohlensäure wurde durch Kalkwasser nachgewiesen, und endlich das Chlormethyl durch die Brennbarkeit mit grün gesäumter Flamme.

Nach dem Eintragen von 10 grm. Aluminiumchlorid trat keine Reaction mehr ein; der angewandte Chlorameisensäureester war völlig verbraucht. Es wurde zunächst das Reactions-Product, welches eine bräunlich gefärbte Masse darstellte, die bei gewöhnlicher Temperatur fest war, jedoch bei 40—45° flüssig wurde, in Wasser gegossen. Es schied sich direct eine feste Masse aus. — Die wässerige Flüssigkeit enthielt keine organische Substanz, konnte also beseitigt werden. Die zu untersuchende Substanz musste demnach neben unzersetztem Kohlenwasserstoff, falls die Reaction in dem gewünschten Sinne ausgefallen war, den Aether der gesuchten Säure $C^6.(CH^3)^5.COO\,C^2H^5$ enthalten. Es wurde demnach das Ausgeschiedene in Alkohol gelöst und mit Natronlauge in der Wärme behandelt. Das Filtrat wurde zunächst zur Verjagung des Alkohols zur Trockne verdampft, alsdann mit Wasser aufgenommen. Die wässerige Lösung gab auf Zusatz von Säure keinen Niederschlag, so dass man die Frage, ob durch diese Reaction die Pentamethylbenzolmonocarbonsäure zu erhalten ist, verneinen muss.

Es verläuft die Reaction lediglich in dem Sinne, dass

das Aluminiumchlorid direct auf den Chlorameisensäureester einwirkt nach folgender Gleichung:

$$Cl \cdot COO\,C^2H^5 + Al^2\,Cl^6 = CO^2 + C^2H^5\,Cl.$$

Es wurde demgemäss auch das Pentamethylbenzol unverändert wiedergewonnen, eine geringe Menge war vielleicht durch das bei der Reaction entstehende freie Chloräthyl in Aethylpentamethylbenzol $C^6 \cdot C^2\,H^5 \cdot (CH^3)^5$ verwandelt.

Ein dritter Versuch der Darstellung der Pentamethylbenzolcarbonsäure gründete sich auf die Oxydation des Pentamethylphenylmethyl-Ketons $C^6 \cdot (CH^3)^5 \cdot -CO - CH^3$ resp. der Pentamethylphenyl-Ketoncarbonsäure $C^6 \cdot (CH^3)^5 \cdot CO \cdot COOH$. Da diese beiden Körper bis dahin noch nicht dargestellt worden sind, so lasse ich eine Beschreibung ihrer Darstellung und Eigenschaften vorangehen.

Darstellung des Pentamethylphenylmethyl-Ketons.

$C^6 \cdot (CH^3)^5 \cdot CO \cdot CH^3$.

75 Grm. Aluminiumchlorid wurden in einem Kolben, der mit Rückflusskühler versehen wurde, mit so viel Schwefelkohlenstoff überschichtet, dass es vollkommen davon bedeckt war. Diesem Gemisch setzte ich in der Kälte 70 grm. Pentamethylbenzol, in 50 grm. Acetylchlorid gelöst, nach und nach hinzu. Es trat bei der Reaction merkliche Wärme-Entwickelung ein, so dass mit Eis gekühlt werden musste. Der Zusatz des in Acetylchlorid gelösten Pentamethylbenzols muss ausserdem in sehr kleinen Mengen erfolgen, da sonst die Masse so heftig aufschäumt, dass ein Herausschleudern aus dem Kühler zu befürchten ist. Nach einer Stunde war alles eingetragen. Ich unter-

brach alsdann die Reaction, trotzdem noch fortwährend Salzsäure-Entwickelung stattfand, da sonst die ganze Masse verharzt, resp. tiefer gehende Zersetzungen stattfinden.

Das Reactions-Product in Wasser gegossen, scheidet sofort das Keton in festem Zustande ab. Zur Reinigung von dem anhängenden Schwefelkohlenstoff und eventuell unzersetztem Pentamethylbenzol wurde der erstere aus dem Wasserbade abdestillirt, alsdann ein Wasserdampfstrom hindurchgeleitet, mit dem das Pentamethylbenzol sehr leicht flüchtig ist, während man vermuthen durfte, dass das Keton nur äusserst schwer sich verflüchtigen werde. Im Kühler setzte sich eine weisse, blätterig krystallinische Masse sehr langsam ab, die nicht aus Pentamethylbenzol bestand, so dass ich ohne Weiteres zu einer Reinigung durch Krystallisation aus Alkohol schreiten konnte. Es erwies sich als in heissem Alkohol sehr leicht löslich und krystallisirte zum grössten Theil beim Erkalten desselben aus; der Rest des Gelösten kann mit Wasser daraus abgeschieden werden.

Das so erhaltene **Pentamethylphenylmethyl-Keton** $C^6.(CH^3)^5.CO.CH^3$. zeigte den Schmelzpunkt $84^1/_2{}^0$ und den Siedepunkt 285—286°. — Die Ausbeute beträgt bei Anwendung von 75 grm. Pentamethylbenzol 80 grm. des Ketons. — Es krystallisirt in weissen perlmutterglänzenden Blättchen, ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Eisessig, Benzol u. s. w., in Wasser dagegen unlöslich. Mit Wasserdämpfen ist es nur sehr langsam, unzersetzt flüchtig.

Die Elementar-Analyse ergab:

	C = 82,06 %	H = 9,25 %
berechnet auf die Formel		$C^6.(CH^3)^5.CO.CH^3$.
	C = 82,11 %	H = 9,47 %.

Darstellung der Pentamethylphenylketoncarbonsäure.

$C^6 . (CH^3)^5 . CO . COOH.$

Analog wie aus den Durylmethyl-Ketonen durch Oxydation mit übermangansaurem Kalium in der Kälte die Durylglyoxylsäuren entstehen, wird hier aus dem Keton die Pentamethylphenyl-Ketoncarbonsäure gebildet:

$C^6(CH^3)^5 . CO . CH^3 + 3O = C^6 . (CH^3)^5 . CO . COOH.$

Die Oxydation wurde in der Weise ausgeführt, dass 38 grm. des Ketons fein zerrieben in vier Litern Wasser suspendirt und nun allmählich 48 grm. übermangansaures Kalium hinzugesetzt wurden. Nach etwa 10 Stunden war sämmtliches Permanganat entfärbt. Die Oxydation wurde durch häufiges Umschütteln unterstützt. — Ich filtrirte von dem lediglich aus Oxydations-Stufen des Mangans bestehenden Niederschlage ab und dampfte das Filtrat ein. Das Kaliumsalz der entstandenen Säure schied sich in perlmutterglänzenden Blättchen aus, die in alkalischer Lösung ziemlich schwer, in neutraler Lösung jedoch leicht löslich waren.

Die Lösung des Kaliumsalzes in Wasser scheidet auf Zusatz einer Säure die Pentamethylphenyl-Ketoncarbonsäure als voluminösen, weissen, aus mikroskopischen Nadeln bestehenden Niederschlag aus. Derselbe sintert schnell zusammen und färbt sich dann gelb. — Diese Gelbfärbung scheint besonders von dem Concentrations-Grade der Lösung, aus dem die Säure gefällt wird, von Licht und Wärme abhängig zu sein. Fällt man die Säure aus einer ganz verdünnten Lösung des Kaliumsalzes mit Salzsäure in der Kälte aus, so bewahrt der entstehende Niederschlag seine weisse Farbe tagelang und nimmt erst nach Wochen einen Stich ins Gelbe an, wenn man denselben vor Licht schützt.

Fällt man die Säure hingegen aus einer concentrirten Lösung in der Wärme, oder löst den ursprünglichen

Niederschlag in wenig Wasser und erhitzt zum Sieden, so scheidet sich die Säure beim Erkalten der Lösung direct in grossen prismatischen, aber gelb gefärbten Nadeln aus. Im Uebrigen ist jedoch das Verhalten gegen Reagentien genau dasselbe, auch ergaben die Elementar-Analysen beider übereinstimmende Zahlen. Aus Alkohol umkrystallisirt, zeigt sie den Schmelzpunkt 118°, weiter erhitzt zersetzt sie sich. — In Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig, Schwefelkohlenstoff ist sie leicht, in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem dagegen ziemlich leicht löslich.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

C = 70,10 % H = 7,49 %

berechnet für die Formel $C^6.(CH^3)^5.CO.COOH$

C = 70,09 % H = 7,27 %.

Pentamethylphenylketoncarbonsaures Natrium $C^6.(CH^3)^5.CO.COONa + 3$ aq. wurde dargestellt durch Uebersättigen der Säure mit Natronlauge und Eindampfen der Lösung. Am schönsten erhält man es aus stark alkalischer Lösung und zwar in kleinen, perlmutterglänzenden Blättchen, die in Wasser leicht löslich sind, und wie die Säure selbst sich allmählich am Lichte gelb färben. Es krystallisirt mit 3 Molekülen Krystallwasser.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Na[1]) = 9,62 % H^2O = 17,98 %

berechnet auf die Formel $C^6.(CH^3)^5.COCOONa + 3$ aq.

Na[1]) = 9,50 % H^2O = 18,24 %

Das **Kaliumsalz** ist in seinem Verhalten analog dem Natriumsalz.

Das **Baryumsalz** wurde durch Neutralisiren der Säure mit kohlensaurem Baryum erhalten. Es ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem mässig leicht löslich. Es krystallisirt in warzenförmigen, weissen Krystallen mit 5 Molekülen Krystallwasser.

[1]) Für das wasserfreie Salz.

Die Analyse ergab:[1])

$Ba^{1})$ = 22,26 % H^2O = 12,48 %

berechnet auf die Formel $[C^6.(CH^3)^5.CO.COO]^2 Ba + 5$ aq.

$Ba^{1})$ = 22,38 % H^2O = 12,67 %

Das **Calciumsalz** verhält sich analog.

Das **Kupfersalz** wurde durch Umsetzung der Lösung des Baryumsalzes mit einer Lösung von schwefelsaurem Kupfer erhalten. Es scheidet sich beim Eindampfen des Filtrats in kleinen prismatischen Nadeln ab, die in Wasser sehr leicht löslich sind.

Es krystallisirt mit 5 Molekülen Krystallwasser.

In der Analyse wurden gefunden:

$Cu^{1})$ = 11,40 % H^2O = 13,87 %

berechnet auf die Formel $[C^6.(CH^3)^5.CO.COO]^2 Cu + 5$ aq.

$Cu^{1})$ = 11,60 % H^2O = 14,13 %

Das **Silbersalz** scheidet sich auf Zusatz von salpetersaurem Silber zu der neutralen Lösung des Natriumsalzes als weisser, klumpiger, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag aus, der sich am Licht schnell dunkel färbt.

Das **Bleisalz** fällt ebenfalls als klumpiger Niederschlag beim Vermischen der neutralen Natriumsalzlösung mit essigsaurem Blei aus; er ist in Wasser etwas leichter löslich als das Silbersalz.

Einwirkung von übermangansaurem Kalium auf Pentamethylphenylketon und auf die Pentamethylphenylketoncarbonsäure.

Es war zu vermuthen, dass ähnlich, wie durch Oxydation des Durylmethylketons durch übermangansaures Kalium in der Wärme die Tetramethylbenzolmonocarbon-

[1]) Für das wasserfreie Salz.

säure entsteht,[1]) durch Oxydation des Pentamethylphenyl-Ketons die Pentamethylbenzolmonocarbonsäure entstehen muss, nach der Gleichung:

$C^6(CH^3)^5.CO.CH^3 + 4O = C^6.(CH^3)^5.COOH + CO^2 + H^2O$ —

Es wurden demnach 38 grm. des Ketons in drei Liter Wasser eingetragen und nun in der Wärme allmählich 64 grm. übermangansaures Kalium, welches zuvor in einem Liter Wasser gelöst war, hinzugesetzt. Die Oxydation ging schnell und glatt von statten, so dass nach einer Stunde sämmtliches Permanganat verbraucht war. Nach dem Erkalten filtrirte ich von dem Niederschlage ab, der ausser den Oxydations-Stufen des Mangans noch 15 grm. unzersetztes Keton enthielt. Die Flüssigkeit gab eingedampft perlmutterglänzende Krystallschuppen, die sich bei Gegenwart von freiem Alkali als schwer löslich erwiesen. Dieselben gaben in wässeriger Lösung mit Salzsäure einen Niederschlag; bei genauerer Untersuchung zeigte sich, dass derselbe aus Pentamethylphenylketoncarbonsäure bestand (Schmelzpunkt 118°). Die Elementar-Analyse ergab

$= C = 69{,}97\,\%$ $H = 7{,}20\,\%$

berechnet auf die Pentamethylphenylketoncarbonsäure:

$C = 70{,}09\,\%$ $H = 7{,}27\,\%$

während die Pentamethylbenzolcarbonsäure $C^6(CH^3)^5.COOH$ verlangt $C = 75{,}00\,\%$ $H = 8{,}33\,\%$

Es war demnach die Oxydation des Ketons in der Wärme auch nicht weiter gegangen, als bis zur Ketonsäure, ein grosser Theil war ausserdem direct zerstört, da der Verbrauch von übermangansaurem Kalium die berechnete Menge für die Ketonsäure weit übersteigt und ausserdem ein Theil des Ketons unangegriffen zurückgeblieben war. Es ist demnach anzunehmen, dass überschüssiges, übermangansaures Kalium ein zu starkes Oxydations-Mittel ist und die Säure im Entstehungs-Moment sofort zerstört. Eine Oxydation mit übermangansaurem Kalium in der

[1]) Berl. Berichte XX, 3079.

Kälte führte zu demselben Resultat, ebenso verhielt sich die reine Pentamethylphenylketoncarbonsäure. Ich versuchte nun noch die Anwendung weiterer gelinder Oxydations-Mittel, jedoch alle mit demselben Resultat, so dass man die Frage, ob durch Oxydation des Pentamethylphenylketons oder der Pentamethylphenylketoncarbonsäure zu der Pentamethylbenzolmonocarbonsäure zu gelangen ist, ebenfalls verneinen muss. Ein vierter Versuch zur Darstellung dieser Säure gründete sich auf die Wurtz'sche Synthese.

Einwirkung von Chlorameisensäureester auf Brompentamethylbenzol bei Gegenwart von Natriumamalgam.

Es wurde dieser Versuch nach den Angaben von Wurtz bezüglich der Syntese aromatischer Säuren[1]) in der Weise ausgeführt, dass

30 grm. Brompentamethylbenzol in
15 grm. Chlorameisensäureester gelöst mit
900 grm. (1 %) Natriumamalgam

in einem Kolben im Oelbade auf 110° 48 Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt wurden. Alsdann war die Flüssigkeit völlig verschwunden und das Reactions-Product zu einer festen krystallinischen Masse erstarrt. Dieselbe ist schwach grau gefärbt und zeigt einen stark aromatischen Geruch, der sich später als von neutralem Kohlensäureester herrührend erwies. Unzersetzter Chlorameisensäureester war nicht mehr vorhanden; das Amalgam war völlig flüssig geworden.

Zunächst wurde das Reactions-Product auf mechanischem Wege möglichst von Quecksilber befreit, dann mit Wasser behandelt, in dem es zum Theil löslich war (ich bezeichne diesen Theil mit I). — Der Rückstand wurde so lange mit

---

[1]) Annalen d. Chemie u. Pharmacie Suppl. VII. 124.

Aether extrahirt, als noch etwas in Lösung ging (mit II bezeichnet). – Es blieb endlich ein mit III zu bezeichnender Rückstand, der noch stark mit Quecksilber durchsetzt war.

Die wässerige Lösung (I) wurde zunächst mit Aether ausgeschüttelt, sie erwies sich alsdann frei von organischen Substanzen und konnte demnach beseitigt werden. Es wurde diese ätherische Lösung mit der mit II bezeichneten ätherischen Lösung vereinigt; nach dem Abdestilliren des Aethers blieb ein schwach gefärbter Rückstand. Derselbe war zum Theil schwer löslich in Alkohol; ohne Rücksicht auf das nicht gelöste wurde er mit 150 grm. Weingeist übergossen, indem der vermuthete Pentamethylbenzolmonocarbonsäureäthylester jedenfalls leicht löslich wäre, und mit Kalihydrat längere Zeit gekocht. Wenn nun, wie ich vermuthete, der genannte Aether bei der Synthese nach folgender Gleichung gebildet wäre:

$$C^6.(CH^3)^5.Br + Cl.COO\,C^2H^5 + Na^2 = C^6.(CH^3)^5.COO\,C^2H^5 + Na\,Cl. + Na\,Br$$

so müsste derselbe jetzt verseift sein und die Säure in Form ihres Natriumsalzes in dem Reactions-Product vorhanden sein. Es wurde das Ganze mit 500 grm. Wasser verdünnt und von dem Niederschlage abfiltrirt. Das alkoholhaltige Filtrat wurde zunächst zur Verjagung des Alkohols zur Trockne eingedampft, alsdann der Rückstand mit Wasser aufgenommen.

Diese Lösung gab auf Zusatz von Säure nur einen ganz geringen Niederschlag, der sich durch seine Löslichkeit in Alkalien und Wiederfällbarkeit durch Säuren als aromatische Säure kennzeichnete, jedoch in viel zu geringer Menge entstanden war, um eine Untersuchung zu ermöglichen. Es scheint diese Synthese sich zur Darstellung grösserer Mengen der gewünschten Säure nicht zu eignen, da auch unter abgeänderten Versuchs-Bedingungen (Anwendung von überschüssigem Natriumamalgam und Chlorameisensäureester) dieselben Resultate erzielt wurden. Das durch Wasser ausgefällte erwies sich als ein Gemenge von unzer-

setztem Brompentamethylbenzol, reinem Pentamethylbenzol, einer Quecksilber-Verbindung, deren Beschreibung ich weiter unten folgen lasse, und wahrscheinlich auch dem Dipentamethylphenyl $\begin{matrix} C^6.(CH^3)^5 \\ C^6.(CH^3)^5 \end{matrix}$ jedoch gelang es mir nicht, das letztere neben diesen Nebenproducten völlig rein zu erhalten.

Der Rückstand (III) erwies sich als völlig unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol und sehr schwer löslich in Aether, dagegen leicht löslich in heissem Cumol. Beim Erkalten krystallisirt er hieraus in kleinen prismatischen Nadeln, deren qualitative Prüfung die Anwesenheit von Quecksilber und Abwesenheit von Brom ergab.

Die Verbindung zeigte den Schmelzpunkt 266°, bei höherer Temperatur destillirte sie unter theilweiser Zersetzung und Quecksilber-Abscheidung. Die Elementar-Analyse, welche mit vorgelegter Kupfer-Spirale ausgeführt wurde, ergab folgende Zahlen:

$$C = 53{,}36\,\% \qquad H = 6{,}20\,\%$$

Berechnet wurden für das Quecksilberdipentamethylphenyl $Hg < \begin{matrix} C^6.(CH^3)^5 \\ C^6.(CH^3)^5 \end{matrix} =$

$$C = 53{,}44\,\% \qquad H = 6{,}08\,\%$$

Die Synthese lässt sich demnach hauptsächlich in vier Reactionen zerlegen, nach folgenden Gleichungen:

$$2\,C^6(CH^3)^5Br + Na^2 + Hg = \begin{matrix} C^6.(CH^3)^5 \\ C^6.(CH^3)^5 \end{matrix} > Hg + 2\,Na\,Br$$

$$2\,C^6(CH^3)^5Br + 2\,Na^2 + H^2O = 2\,C^6.(CH^3)^5\,H + 2\,NaBr + Na^2O$$

$$2\,C^6.(CH^3)^5\,Br + Na^2 = \begin{matrix} C^6.(CH^3)^5 \\ C^6.(CH^3)^5 \end{matrix} + 2\,Na\,Br$$

$$2\,Cl.COO\,C^2H^5 + Na^2 = CO < \begin{matrix} O.C^2H^5 \\ O.C^2H^5 \end{matrix} + 2\,Na\,Cl + CO.$$

Ich versuchte nun noch die Darstellung der Pentamethylbenzolcarbonsäure mit Hülfe des Harnstoffchlorid, welches zum ersten Male im vorigen Jahre dargestellt

wurde und sich zur Synthese aromatischer Säuren besonders geeignet gezeigt hatte (siehe Untersuchungen von Gattermann und Schmidt[1]).

Einwirkung von Harnstoffchlorid auf Pentamethylbenzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.

Ich schicke zunächst einige Bemerkungen über die Darstellung des Harnstoffchlorid voraus, welche sich bei derselben anzuwenden empfehlen. In einen, etwa 1 Liter fassenden, runden, starkwandigen Kolben werden durch einen gut schliessenden Kork zwei Röhren eingeführt, die eine engere muss bis fast auf den Boden reichen, während eine zweite weite, sowohl zum Ableiten des überschüssigen Phosgen, sowie zum Ansammeln des Harnstoffchlorid dient; man wählt dieselbe zweckmässig mindestens einen Meter lang, eine Vorlage ist dann völlig überflüssig, man kann das Rohr in einem gut ziehenden Abzuge einfach offen endigen lassen.

Der Kolben wird mit 100 grm. völlig trocknem, grob gepulvertem, sublimirtem Salmiak beschickt und erhitzt, bis derselbe zu sublimiren beginnt, alsdann fängt man mit dem Einleiten des Chlorkohlenoxyd an. Hält man diese Temperatur inne, so kann das Phosgen in schnellem Strome durchgeleitet werden, es wird fast völlig nach der Gleichung:

$$NH^3.HCl + CO.Cl^2 = CO < \begin{matrix} Cl \\ NH^2 \end{matrix} + HCl$$

zerlegt. Die Ausbeute beträgt etwa 80 % der berechneten. Das so gewonnene Harnstoffchlorid erwies sich als sofort völlig rein. Die Synthese wurde nun in der Weise ausgeführt, dass:

[1]) Berl. Berichte XX. 858.

20 grm. Pentamethylbenzol in
60 grm. Schwefelkohlenstoff gelöst mit
20 grm. Harnstoffchlorid

versetzt wurden. Ich fügte nun allmählich 24 grm. Aluminiumchlorid hinzu. Es trat eine in der Kälte träge Salzsäure-Entwickelung ein, die durch Erhitzen auf dem Wasserbade lebhafter wurde und nach einer halben Stunde beendet war. Ich destillirte den Schwefelkohlenstoff ab und zersetzte die entstandenen Aluminiumverbindungen durch vorsichtigen Wasserzusatz unter Abkühlung. Den entstandenen Niederschlag filtrirte ich ab und krystalllsirte denselben aus Alkohol um. Es zeigte sich, dass kein unverändertes Pentamethylbenzol mehr zugegen war, die Verbindung war reines **Pentametylbenzolmonocarbonsäure-Amid** $C^6.(CH^3)^5.CO.NH^2$. Dasselbe krystallisirt in rhombischen Blättchen, bei langsamer Krystallisation aus Alkohol auch in strahlig kugeligen Krystallen. Es ist in heissem Wasser schwer, in kaltem dagegen fast unlöslich, aus heissem Wasser krystallisirte es beim Erkalten ebenfalls in Blättchen. Der Schmelzpunkt beträgt 206°. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

C = 75,27 H = 8,66 N = 6,95.

Berechnet für die Formel $C^6(CH^3)^5 CO NH^2$

C = 75,39 H = 8,90 N = 7,33.

Es war demnach bei der Reaction das gewünschte Säure-Amid entstanden, die Ausbeute betrug etwa 80% der theoretischen. Die Verseifung dieses Amids gelingt nun nicht so glatt, wie man vermuthen sollte, bei 20stündigem Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge ist ein verhältnissmässig geringer Theil in die Säure übergeführt. Ein Absprengen der Amido-Gruppe mit concentrirter Salzsäure erwiess sich erfolglos, da entweder keine Einwirkung stattfand oder aber bei 140° (im eingeschmolzenen Rohr) bereits eine Zersetzung in der Weise eintrat, dass die freie Säure zwar gebildet wird, aber dann sofort in Kohlensäure und Pentamethylbenzol zerfällt. Es ist dies ein Verhalten,

welches bereits beim Versuch der Ueberführung des Nitrils vom Pentamethylbenzol $C^6.(CH^3)^5 CN$ in die Säure beobachtet wurde.[1]) Dasselbe bleibt nämlich entweder unverändert, oder aber zerfällt unter Bildung von Pentamethylbenzol und Kohlensäure.

Am zweckmässigsten erwies sich zur Zersetzung dieses Säure-Amids die Behandlung mit mässig verdünnter Schwefelsäure und schwaches Erwärmen. Es gelang so eine Säure zu isoliren, welche den Schmelzpunkt 202—203° zeigte. Keineswegs eignet sich jedoch dieser Weg zur Darstellung grösserer Mengen derselben, da beim Erwärmen mit der Schwefelsäure wiederum entweder das Amid nicht angegriffen wird, oder bei stärkerem Erhitzen wieder eine zu starke Einwirkung stattfindet, wodurch zum Theil eine völlige Zerstörung stattfindet, andererseits aber auch die Sulfonsäuren gebildet werden, welche durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Pentamethylbenzol neben Hexamethylbenzol selbst bekanntermassen entstehen.

Um nun sehliesslich zu grösseren Mengen der Pentamethylbenzolmonocarbonsäure zu gelangen, empfiehlt es sich den kürzlich von Jacobsen eingeschlagenen Weg, nämlich die Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Pentamethylbenzol bei Gegenwart von Aluminiumchorid, einzuschlagen. Unter welchen Bedingungen man die besten Ausbeutungen erzielt, werden von ihm darüber angestellte Versuche noch ergeben.

---

[1]) Berl. Berichte XVIII. 1825.

Vorliegende Arbeit wurde auf Anrathen von Herrn Professor Dr. O. Jacobsen im chemischen Laboratorium der Königlich technischen Hochschule zu Hannover angefangen und im chemischen Universitäts-Laboratorium zu Rostock beendet.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinen hochverehrten Lehrern Herrn Geh. Regierungsrath Prof. Dr. K. Kraut und Herrn Prof. Dr. O. Jacobsen meinen innigsten Dank auszusprechen für den warmen Antheil und die vielfachen Rathschläge, die sie mir im Verlaufe dieser Studien haben zu Theil werden lassen.